

(9) 日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11) 特許出願公開番号

特 開 平 10-312088

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl. ⁴		識別記号	
G 0 3 G	9/09	F 1	G 0 3 G
	9/087		15/01
	15/01		9/08
			3 6 1
			J
			3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特 開 平 9-121224	(71) 出 願 人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成 9 年 (1997) 5 月 12 日	(72) 発 明 者	武 達 男 神奈川県横浜市竹松1600番地 富士ゼロ ックス株式会社内
		(72) 発 明 者	橋 本 達 雄 神奈川県横浜市竹松1600番地 富士ゼロ ックス株式会社内
		(72) 発 明 者	谷 口 秀 一 神奈川県横浜市竹松1600番地 富士ゼロ ックス株式会社内
		(74) 代 理 人	井 理 士 中 島 淳 (外 4 名)

(54) 【発明の名称】 フルカラートナー組成物及びフルカラー画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 色再現性が良好で、フルカラー画像の光線による色相変化のない、画像安定性に優れたフルカラートナー組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と着色剤からなり、結着樹脂が数平均分子量 $M_n=2500\sim4500$ 、質量平均分子量 $M_w=7000\sim30000$ 、軟化点が $95\sim120^\circ\text{C}$ 、ガラス転移点が $60\sim75^\circ\text{C}$ であるポリエスチル樹脂であり、着色剤として、 π -セリニトナーがC、1-ビグメントレフ122およびC、1-ビグメントレフ57：1、シアントナーがC、1-ビグメントブルー15：3、イエロートナーがC、1-ビグメントイエロー180を用いる。トナーの着色剤は、前記ポリエスチル樹脂と、前記着色剤とを主剤とするフラスソング処理生成物、あるいは高濃度顔料ペレットを含むことが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも π -セリニトナー、シアントナー、イエロートナーの3色からなるフルカラー画像形成用のトナーにおいて、

該トナーが少なくとも結着樹脂と着色剤からなり、
該着色剤として、 π -セリニトナーがC、1-ビグメントレフ122およびC、1-ビグメントレフ57：1、シアントナーがC、1-ビグメントブルー15：3、イエロートナーがC、1-ビグメントイエロー180を用いることを特徴とするフルカラートナー組成物。

【請求項2】 前記フルカラートナー組成物が、前記 π -セリニトナー、シアントナー、イエロートナーに、さらに、黒トナーを加えた4色からなることを特徴とする請求項1に記載のフルカラートナー組成物。

【請求項3】 前記黒トナーとして、カーボンブラックを用いることを特徴とする請求項2に記載のフルカラートナー組成物。

【請求項4】 前記結着樹脂が数平均分子量 $M_n=2500\sim4500$ 、質量平均分子量 $M_w=7000\sim30000$ 、軟化点が $95\sim120^\circ\text{C}$ 、ガラス転移点が $60\sim75^\circ\text{C}$ であるポリエスチル樹脂であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項5】 前記結着樹脂のデトラヒドフラスソング分が $0\sim10$ 重量％であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項6】 前記着色剤が、結着樹脂100重量部に對して、 $0.5\sim1.5$ 重量部含有されることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項7】 前記トナーの平均粒子径が $3\sim9\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項8】 前記 π -セリニトナーが、着色剤として、前記ポリエスチル樹脂とC、1-ビグメントレフ122の水性ペーストとをフラスソング処理したフラスソング処理生成物、あるいは前記ポリエスチル樹脂とC、1-ビグメントレフ57：1の乾燥顔料とを加熱溶融して、高剪断力を付与しながら、混合することによって作成した高濃度顔料ペレットを用いることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項9】 前記シアントナーが、着色剤として、前記ポリエスチル樹脂とC、1-ビグメントブルー15：3とをフラスソング処理したフラスソング処理生成物、あるいは前記ポリエスチル樹脂とC、1-ビグメントブルー15：3の乾燥顔料とを加熱溶融して、高剪断力を付与しながら、混合することによって作成した高濃度顔料ペレットを用いることを特徴とする請求項1乃至7のい

れかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項10】 前記イエロートナーが、着色剤として、前記ポリエスチル樹脂とC、1-ビグメントイエロー180とをフラスソング処理したフラスソング処理生成物、あるいは前記ポリエスチル樹脂とC、1-ビグメントイエロー180の乾燥顔料とを加熱溶融して、高剪断力を付与しながら、混合することによって作成した高濃度顔料ペレットを用いることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項11】 治像担持体上に治像を形成する工程、該治像を複色色の現像剤を用いて現像する工程を有し、複色色のトナー画像を形成するフルカラー画像形成方法において、該現像剤が請求項1乃至10のいずれかに記載のフルカラートナー組成物を有することを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真用トナー、特にカラー画像を形成するのに適するフルカラートナー組成物及びそれを用いたフルカラー画像形成方法を提供しようとするものである。

【0002】

【従来の技術】 カラー現像方法は複色彩色装置の3色合成方式を基礎とし、米国特許第2,962,374号明細書中に記載されるように、少なくとも3枚の静电潜像を形成後、異なる少なくとも3色のカラートナーによって現像し複写紙上で合成する方法が一般的である。この場合、現像、転写工程が一回である白黒現像に比べ、カラー現像では数種のトナー層が重ねられている分だけ定着剤の厚さが増え、また白黒現像より画像面積が大きいため、定着剤のフイルム強度が大きい場合、定着画像に亀裂が生じ、光沢が損なわれたり、折り曲げられた際に画像欠損を生じる恐れがある。従って、定着されたカラートナーには、適度な光沢と優れたフイルム強度が要求される。

【0003】 一般に、トナーの定着特性を支配する要因は、トナーの主成分である結着樹脂の物性であり、代表的なトナーの結着樹脂としてはアクリル系樹脂およびポリエスチル系樹脂が挙げられる。

【0004】 アクリル系樹脂は、一般に軟化点温度が高く、低圧液を有する出力画像を得るためには、非常に高い熱量を与える必要があり、限られた消費電力の範囲でそれを達成することは困難であり、したがって装置の大型化、消費電力の増加が避けられない。また、アクリル系樹脂の低分子量化は、画像劣化の低下を得るが、定着画像が屈曲等によりひび割れを生じる等の欠点を有するという問題がある。

【0005】 一方、ポリエスチル系樹脂は、現在販売されている電子写真方式によるカラー画像形成装置のトナ

均粒径は3～9 μ m程度であることが好ましい。

【0027】本発明において、着色剤の含有量としては、結着樹脂100重量部に対して、5～15重量%、好ましくは1～10重量%であることが望ましい。本着色剤の含有量が0.5重量%よりも少なくなると本着色剤の着色力が弱くなり十分な効果を發揮できない。15重量%よりも多くなると、透明性が悪化する。

【0028】本発明において、トナーには、顔料マトリクスを完全なものであるために顔料剤を添加することができる。トナーの常電制御は、結着樹脂や着色剤自体によって行ってもよいが、必要に応じて色再現上問題のない帯電制御剤を併用してもよい。また、トナーに耐久性、流動性あるいはリニアニソ性を向上させることを目的として、必要に応じて、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粉末、脂肪族あるいはその誘導体、および金属塩等の有機微粉末、フッ素系樹脂やポリエチレン微粒子、アクリル系樹脂微粉末等の樹脂微粉末等の樹脂微粒子を外添剤として添加することができる。

【0029】本発明のトナーは、一成分現像剤あるいは二成分現像剤として用いられる。二成分現像剤として用いる場合には、キャリアと混合して使用される。これらのキャリアとしては、フエライト、酸化チタン、ニッケルあるいは酸化金属粉キャリア、これらを樹脂でコーティングしたキャリア、磁性粉分散型キャリア等の公知のものを用いることができる。

【0030】本発明におけるフルカラー画像の形成は、上記したゾル、マゼンタ、イエローの各カラートナーおよび必要に応じて黒トナーを用いて常法により実施することができる。具体的には、例えば帯電装置、各色に対応する露光手段、感光体上に各色の現像剤を供給する3つ又は4つの現像機、および定着装置を備えた複写装置を用いて、感光体を均一に帯電した後、まず第1色のカラートナーで現像し、次いで、同様にして順次第2色以下の静電潜像の形成（潜像形成工程）およびカラートナーによる現像（現像工程）を繰り返して、得られたトナーを転写体上に各色トナー層が重ね合わされた未定着像が形成される。その後、この未定着像を定着装置で定着させることにより、所望のフルカラー画像を形成する。

【0031】本発明のフルカラートナー組成物によれば、汎用の複写装置などの画像形成装置により、色再現性に優れ、褪色の少ない安定性の良好なカラー画像を得ることができる。

【0032】
【実施例1】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

＜ポリエスチルの製造＞以下に述べる原料組成の多価アルコール成分と、多価カルボン酸成分を、ステレオスチール製塊機、ガラス製溶着ガス導入管および流下式

(5)

コンデンサーを備えた4つ丸底フラスコ中に投入し、このフラスコをマントルヒーターにセットした。次いで、ガス導入管より窒素ガスを導入し、フラスコ内を不活性ガス雰囲気から昇温した。その後、原料混合物100部に対して、ジブチルスズオキシド0.05部を添加し、反応物の温度を200℃に保ちながら所定時間反応させることにより、ポリエスチル樹脂を得た。

【0033】得られたポリエスチル樹脂の分子量分布は、ゲルパーメータグラフを溶媒としてGPC法により測定した。また、ガラス転移点T_gはDSC法により得られたチャートにおけるピーチヨナルピーチになる温度とし、また、軟化点T_mは、フローグラフィーにより求めた。

【0034】（実施例1）
＜マゼンタトナーの調整＞
（フラスコ1の調整）

（フラスコ1の調整）チレフタル酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレニオキサイド付加物、グリセリンを原料とし、前記の製造方法に従って得たポリエスチル樹脂（軟化点110℃、ガラス転移点69℃、数平均分子量3100、重量平均分子量10300）100重量部に対し、C. I. Pigment Red 122の顔料ベース60重量部（固形分として5重量部）とC. I. Pigment Red 57:1の顔料ベース40重量部（固形分として18重量部）をニーダーにて加熱しながら混練したところ、90℃にて顔料の相移行を開始し、130℃にて水相と着色樹脂相が完全に分離する。ここでニーダーから水を除去し、更に完全に乾け残留水分を蒸発させる。水を完全に除去した後に、冷却し、フラスコ1の調整を終了。

（マゼンタトナーの調整）フラスコ1に使用したものと同じポリエスチル樹脂80重量部と、フラスコ1の調整で得た混合物を、エクストルダーによって溶融・混練し、カッターミルで粗粉砕し、さらにジェット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕した。得られた粉砕物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7 μ mの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をベンゾエリミキサーを用いて混合し、マゼンタトナーを得た。

＜イエロートナーの調整＞
（フラスコ2の調整）チレフタル酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレニオキサイド付加物、グリセリンから得たポリエスチル樹脂（軟化点110℃、ガラス転移点69℃、数平均分子量3100、重量平均分子量10300）100重量部に対し、C. I. Pigment Yellow 180の顔料ベース100重量部（固形分として50重量部）をニーダーにて加熱しながら混練したところ、90℃にて顔料の相移行を開始し、130℃にて水相と着色樹脂相が完全に分離した。ニーダーから水を除去し、更に混練を続け残留水分を蒸発させる。水を完全に除去した後に、冷却し、フラスコ2の調整を終了。

(6)

均粒径7 μ mの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をベンゾエリミキサーを用いて混合し、マゼンタトナーを得た。

＜イエロートナーの調整＞
（高濃度顔料ベントの調整）実施例1に使用のポリエスチル樹脂100重量部とC. I. Pigment Yellow 180の顔料50重量部を、バンパリーミキサーにて加熱溶融混合し、更に加熱型3本ロールにて5回パスさせ、高濃度顔料ベントを得た。

（イエロートナーの調整）高濃度顔料ベントの調整に使用したものと同一ポリエスチル樹脂75重量部と、高濃度顔料ベント25重量部よりなる混合物を、エクストルダーによって溶融・混練し、カッターミルで粗粉砕し、さらにジェット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕した。得られた粉砕物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7 μ mの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をベンゾエリミキサーを用いて混合し、イエロートナーを得た。

＜マゼンタトナーの調整＞
（高濃度顔料ベントの調整）実施例1に使用のポリエスチル樹脂100重量部とC. I. Pigment Blue 15:3の顔料50重量部を、バンパリーミキサーにて加熱溶融混合し、更に加熱型3本ロールにて5回パスさせ、高濃度顔料ベントを得た。

（マゼンタトナーの調整）高濃度顔料ベントに使用したものと同一ポリエスチル樹脂85重量部と、フラスコ1の調整で得た混合物を、エクストルダーによって溶融・混練し、カッターミルで粗粉砕し、さらにジェット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕した。得られた粉砕物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7 μ mの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をベンゾエリミキサーを用いて混合し、マゼンタトナーを得た。

＜マゼンタトナーの調整＞
（高濃度顔料ベントの調整）実施例1に使用のポリエスチル樹脂100重量部とC. I. Pigment Red 81:1の顔料50重量部を、バンパリーミキサーにて加熱溶融混合し、更に加熱型3本ロールにて5回パスさせ、高濃度顔料ベントを得た。

（マゼンタトナーの調整）高濃度顔料ベントに使用したものと同一ポリエスチル樹脂80重量部と、高濃度顔料ベント20重量部よりなる混合物を、エクストルダーによって溶融・混練し、カッターミルで粗粉砕し、さらにジェット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕した。得られた粉砕物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7 μ mの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をベンゾエリミキサーを用いて混合し、マゼンタトナーを得た。

＜イエロートナー＞実施例1のイエロートナーを使用し

11

た。
 <シアントナー>実施例1のシアントナーを使用した。
 [00037] (実施例3)
 <マゼンタナー>実施例1のマゼンタナーを使用し

た。
 <イエローナー>実施例1のイエローナーを使用し
 た。
 <シアントナー>実施例1のシアントナーを使用した。
 <黒トナー>カーボンブラック(三菱化学社製、粒径:
 50nm)を使用した。
 [00038] (比較例2)
 <マゼンタナー>の調整
 (フラスコ着色材の調整) 実施例1に使用のポリエス
 テル樹脂100重量部とC. I. Pigment Red
 122の顔料ペースト90重量部(固形分として40
 重量部)をニーダーにて加熱しながら混練したところ、
 90°Cにて原料の相移行を開始し、130°Cにて水
 相と着色樹脂相が完全に分離した。ニーダーから水を除去し、更に混練を続け残留水分を蒸発させる。水を完全に除去した後に、希釈し、フラスコ着色材を得た。

(マゼンタナーの調整) フラスコングに使用したものと同じポリエス
 テル樹脂80重量部と、フラスコ着色材20重量部よりなる混合物を、エクストルuderに
 よって溶融・混練し、カッターミルで粗粉砕し、さらにジ
 エット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕した。得られ
 た粉砕物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7ミク
 ロンの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタ
 ン顔料0.8重量部をベンゾエルミキサーを用いて混
 合し、マゼンタナーを得た。
 <イエローナーの調整>
 (フラスコ着色材の調整) 実施例1に使用のポリエス
 テル樹脂100重量部とC. I. Pigment Yellow
 17の顔料ペースト100重量部(固形分として50重量部)
 をニーダーにて加熱しながら混練したところ、90°C
 にて原料の相移行を開始し、130°Cにて水相と着色樹
 脂相が完全に分離した。ニーダーから水を除去し、更
 に混練を続け残留水分を蒸発させる。水を完全に除去
 した後に、希釈し、フラスコ着色材を得た。

(イエローナーの調整) フラスコングに使用したもの
 と同じポリエステル樹脂82重量部と、フラスコ着色
 材18重量部よりなる混合物を、エクストルuderによ
 って溶融・混練し、カッターミルで粗粉砕し、さらにジ
 エット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕した。得られ
 た粉砕物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7ミク
 ロンの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタ
 ン顔料0.8重量部をベンゾエルミキサーを用いて混
 合し、イエローナーを得た。
 <シアントナー>実施例1のシアントナーを使用した。
 [00039] (比較例3)

(7)

12

<マゼンタナーの調整>
 (フラスコ着色材の調整) 実施例1に使用のポリエス
 テル樹脂100重量部とC. I. Pigment Red
 57:1の顔料ペースト100重量部(固形分として50重量部)
 をニーダーにて加熱しながら混練したところ、90°C
 にて原料の相移行を開始し、130°Cにて水相と着色樹
 脂相が完全に分離した。ニーダーから水を除去し、更
 に混練を続け残留水分を蒸発させる。水を完全に除去
 した後に、希釈し、フラスコ着色材を得た。

10

(マゼンタナーの調整) フラスコングに使用したもの
 と同じポリエステル樹脂85重量部と、フラスコ着色
 材15重量部よりなる混合物を、エクストルuderによ
 って溶融・混練し、カッターミルで粗粉砕し、さらにジ
 エット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕した。得られ
 た粉砕物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7ミク
 ロンの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタ
 ン顔料0.8重量部をベンゾエルミキサーを用いて混
 合し、マゼンタナーを得た。
 <イエローナー>実施例1のイエローナーを使用し
 た。

20

<シアントナー>実施例1のシアントナーを使用した。
 [00040] 画像の評価方法
 <トナー組成物による画像の形成>
 (キヤリアの調整) 平均粒径50ミクロンの球形粒粉に
 含フッ素アクリル系樹脂をニーダーコーダーを用いて
 厚約1.0ミクロンになるように被覆し、キヤリアを得
 た。

30

(現像剤の調整) 上記実施例1～3および比較例1～3
 の各トナー6重量部に対して上記キヤリアを100重量
 部混合して、現像剤を調整した。
 (画像の形成) 上記実施例1～3および比較例1～3の
 トナーを用いた現像剤を富士ゼロックス社製A-C01
 0T935に適用してレッド、グリーン、ブルー3色の
 パッチのある原稿、及び、中間色の多い人物のポー
 トをコピーしてカラー画像を形成した。
 <評価>カラーコピーにより形成された画像の評価は以
 下のように実施した。結果を下記表1に示した。

1) 色再現性の評価 (顕色色差計による)

採取したコピーのレッド、グリーン、ブルーのパッチを
 X-Rite 968にて測定し、原稿に対する色再現性
 を下記の基準で評価した。

[00041]

○: 良好な色再現性 ($\Delta E < 3$)

△: 原稿の色とのずれが確認できる ($3 \leq \Delta E < 5$)

×: 原稿の色と明らかに異なる ($\Delta E \geq 5$)

2) 色再現性の評価 (目視による)

採取した3色のパッチのある原稿及び人物のポートレ
 ートの原稿とコピーをパネラーが目視にて比較し、原稿に
 対する色再現性を下記の基準で評価した。

12

[00042]
 ○: 良好な色再現性 (原稿との差が確認できない)
 △: 原稿の色とのずれが確認できる

×: 原稿の色と明らかに異なる

×: 光線量による色相変化

上記コピーにサンテラス(島津制作所製)を用いて紫外
 線(56w/m^2)を照射し、100時間照射後および
 200時間照射後の色相変化を前記色再現性と同様に、
 顕色色差計及び目視にて下記の基準により評価した。
 [00043]

○: 紫外線未照射品に比べ色相変化がない

△: 紫外線未照射品に比べ若干の色相変化が発生

×: 紫外線未照射品に比べ顕著な色相変化が発生
 [00044]

[表1]

	カラー画像	色再現性	色相変化	
			100 時間後	200 時間後
実施例1	パ レ ッ ド	○	○	△
	グ リ ー ン	○	○	○
	ブ ル ー	○	○	○
実施例2	パ レ ッ ド	○	○	○
	グ リ ー ン	△	○	○
	ブ ル ー	○	○	○
実施例3	パ レ ッ ド	○	○	△
	グ リ ー ン	○	○	○
	ブ ル ー	○	○	○
比較例1	パ レ ッ ド	○	×	×
	グ リ ー ン	○	○	○
	ブ ル ー	○	△	×
比較例2	パ レ ッ ド	×	△	×
	グ リ ー ン	○	×	×
	ブ ル ー	○	○	△
比較例3	パ レ ッ ド	○	△	×
	グ リ ー ン	○	○	○
	ブ ル ー	×	△	×

(8)

14

[00045] 表1に明らかのように、本発明のフルカラ
 ートナー組成物を用いて形成した画像はマゼンタナ
 ー、シアントナー、イエローナーの3色からなるも
 の、さらに黒トナーを加えた4色からなるものいずれ
 も、3色のパッチのある原稿ほどより、中間色の多い人
 物のポートレートについても色再現性に優れ、紫外線照
 射後も殆ど色相の変化が見られなかった。一方、本発明
 の特定の着色剤を使用していない比較例のフルカラー
 ーナー組成物を用いて形成した画像は色再現性、色相安定
 性のいずれをも満足するものも得られなかった。

[00046]

【発明の効果】 本発明のフルカラートナー組成物は、良
 好な着色性、色再現性を有し、かつ光線量による画像の
 色相安定性に優れるという効果を有する。